

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年6月3日 (03.06.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/046415 A1(51) 国際特許分類: C23C 14/34, C22C 9/01,
9/02, H01L 21/28, 21/285, 21/3205

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/013251

(22) 国際出願日: 2003年10月16日 (16.10.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2002-337341
2002年11月21日 (21.11.2002) JP(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社
日鉱マテリアルズ (NIKKO MATERIALS CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒105-8407 東京都港区虎ノ門二丁目10番
1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 岡部 岳夫 (OK-
ABE, Takeo) [JP/JP]; 〒319-1535 茨城県北茨城市華川町日場 1 8 7 番地 4 株式会社日鉱マテリアルズ 磯
原工場内 Ibaraki (JP). 宮下 博仁 (MIYASHITA, Hiro-
hito) [JP/JP]; 〒319-1535 茨城県北茨城市華川町日場
1 8 7 番地 4 株式会社日鉱マテリアルズ 磯原工場
内 Ibaraki (JP).(74) 代理人: 小越 勇 (OGOSHI, Isamu); 〒105-0002 東京都
港区愛宕一丁目2番2号虎ノ門9森ビル3階小越
国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(国内): CN, US.

(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 補正書・説明書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: COPPER ALLOY SPUTTERING TARGET AND SEMICONDUCTOR ELEMENT WIRING

(54) 発明の名称: 銅合金スパッタリングターゲット及び半導体素子配線

(57) Abstract: A first copper alloy sputtering target comprising 0.5 to 4.0 wt % of Al and 0.5 wt ppm or less of a Si; a second copper alloy sputtering target comprising 0.5 to 4.0 wt % of Sn and 0.5 wt ppm or less of Mn; the first or the second alloy sputtering target further comprising one or more selected from among Sb, Zr, Ti, Cr, Ag, Au, Cd, In and As in a total amount of 1.0 wt ppm or less; and a semiconductor element wiring formed by the use of the above target. The above copper alloy sputtering target allows the formation of a wiring material for a semiconductor element, in particular, a seed layer being stable, uniform and free from the occurrence of coagulation during electrolytic copper plating and exhibits excellent sputtering film formation characteristics.

(57) 要約: Alを0.5~4.0wt%含有し、Siが0.5wtppm以下である銅合金スパッタリングターゲット及びSnを0.5~4.0wt%含有し、Mnが0.5wtppm以下である銅合金スパッタリングターゲット並びにこれらにSb,Zr,Ti,Cr,Ag,Au,Cd,In,Asから選択した1又は2以上を総量で1.0wtppm以下含有する銅合金スパッタリングターゲット。半導体素子の配線材、特に銅電気メッキの際に凝集がなく、安定で均一なシード層を形成させることができ、かつスパッタ成膜特性に優れた銅合金スパッタリングターゲット及び同ターゲットを用いて形成された半導体素子配線を提供することを課題とする。

WO 2004/046415 A1

明 細 書

5 銅合金スパッタリングターゲット及び半導体素子配線

技術分野

本発明は、半導体素子の配線材、特に銅電気メッキの際に、凝集がなく安定で均一なシード層を形成させることができ、かつスパッタ成膜特性に優れた銅合金
10 スパッタリングターゲット及び同ターゲットにより形成された半導体素子配線に関する。

背景技術

従来、半導体素子の配線材料としてA1（比抵抗 $3.1 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 程度）が使
15 われてきたが、配線の微細化に伴いより抵抗の低い銅配線（比抵抗 $1.7 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 程度）が実用化されてきた。

現在の銅配線の形成プロセスとしては、コンタクトホール又は配線溝の凹部にTa/TaNなどの拡散バリア層を形成した後、銅を電気メッキすることが多い。
この電気メッキを行うために下地層（シード層）として、銅または銅合金をスパ
20 ッタ成膜することが一般に行われる。

通常、純度4N（ガス成分抜き）程度の電気銅を粗金属として湿式や乾式の高純度化プロセスによって、5N～6Nの純度の高純度銅を製造し、これをスパッタリングターゲットとして使用していた。この場合、半導体配線幅が $0.18 \mu\text{m}$ までの銅配線には特に問題となることはなかった。

25 しかし、銅配線幅が $0.13 \mu\text{m}$ 以下、例えば 90nm 又は 65nm で、アスペクト比8を超えるような超微細配線では、シード層の厚さは 100nm 以下の極薄膜となり、6N純銅ターゲットでシード層を形成した場合は、凝集がおこってしまって良好なシード層を形成できないという問題があった。

このように下地層の均一な形成は重要であり、下地層が凝集した場合には、電
30 気メッキで銅膜を形成する際に、均一な膜を形成することができない。例えば、配線中にボイド、ヒロックス、断線などの欠陥を形成してしまう。

また上記のボイド等の欠陥を残さないにしても、この部分で不均一な銅の電着組織を形成してしまうためにエレクトロマイグレーション耐性が低下してしまうという問題が発生する。

この問題を解決するためには、銅電気メッキの際に安定で均一なシード層を形成させることが重要であり、スパッタ成膜特性のすぐれたシード層形成に最適なスパッタリングターゲットが必要となる。

これまで、銅配線材として、銅にいくつか元素を添加して、エレクトロマイグレーション（EM）耐性、耐食性、付着強度等を向上させることが提案されている（例えば、特開平5-311424号公報、特開平1-248538号公報、参照）。また、純銅のターゲット又はこれにTi 0.04~0.15wt%添加したターゲットが提案されている（例えば、特許文献3参照）。

そして、これらの提案においては、添加元素の均一な分散のために急冷し、又は鋳塊における添加元素の偏析や、鋳造時の引け巣、鋳塊の結晶粒の粗大化を防止するために連続鋳造することが提案されている。

しかし、高純度銅あるいはこれに微量の金属を添加しても、比抵抗が低いという利点はあるが、エレクトロマイグレーションの問題やプロセス上の耐酸化性の問題があって、必ずしも良好な材料と言えない。

特に、最近ではアスペクト比がより高くなっている（アスペクト比4以上）ので、十分な耐エレクトロマイグレーション及び耐酸化性を有していることが要求されている。

以上から、配線材として、銅にAlやSn（その他TiやZr等の様々な元素）を添加した銅合金をターゲットとして使用する提案がある（例えば、特開平10-60633号公報、参照）。しかし、これらは銅の低抵抗特性を損なわないで耐EM性、耐SM性や耐酸化性を向上させるものであり、上記の様な銅電気めっきによる微細銅配線プロセスにおけるシード層形成に使用することはできなかった（例えば、特開平6-177117号公報、参照）。

また、 $\text{Sn } 0.5 \text{ wt \%}$ が Cu の粒界拡散低減とEM特性向上に有効であるという提案がある（例えば、C.H.Hu, K.L.Lee, D.Gupta, and P.Blauner (IBM) 著
5 [Electromigration and diffusion in pure Cu and Cu(Sn) alloy, Mat.Res.Soc.Symp.Proc.Vol.427, 1996] Materials research Society、参照）。しかし、これはTaやTa₂Nなどのバリア層上でのシード層との凝集問題（相互作用）を解決するものではない。

以上から、従来技術では半導体素子の配線材、特に銅電気メッキの際に、凝集
10 がなく安定で均一なシード層を形成させることができる銅合金が得られておらず、必ずしも十分とは言えなかった。

発明の開示

本発明は、半導体素子の配線材、特に銅電気メッキの際に凝集がなく、安定で
15 均一なシード層を形成させることができ、かつスパッタ成膜特性に優れた銅合金スパッタリングターゲット及び同ターゲットを用いて形成された半導体素子配線を提供することを課題とする。

上記の課題を解決するために、本発明者らは鋭意研究を行った結果、適切な量の金属元素を添加することにより、銅電気メッキの際のボイド、ヒロックス、断
20 線などの欠陥の発生を防止することができ、比抵抗が低く、かつ耐エレクトロマイグレーション及び耐酸化性を有している、安定で均一なシード層を形成できる銅合金スパッタリングターゲット及び同ターゲットを用いて形成された半導体素子配線を得ることができるとの知見を得た。

本発明はこの知見に基づき、

- 25 1. Alを0.5～4.0wt%含有し、Siが0.5wtppm以下であることを特徴とする銅合金スパッタリングターゲット
2. Sb, Zr, Ti, Cr, Ag, Au, Cd, In, Asから選択した1又は2以上を総量で1.0wtppm以下含有することを特徴とする上記1記載の銅合金スパッタリングターゲット

3. S b, Z r, T i, C r, A g, A u, C d, I n, A s から選択した1又は2以上を総量で0.5 w t p p m以下含有することを特徴とする上記1記載の

5 銅合金スパッタリングターゲット

4. S nを0.5～4.0 w t %含有し、M nが0.5 w t p p m以下であることを特徴とする銅合金スパッタリングターゲット

5. S b, Z r, T i, C r, A g, A u, C d, I n, A s から選択した1又は2以上を総量で1.0 w t p p m以下含有することを特徴とする上記4記載の

10 銅合金スパッタリングターゲット

6. S b, Z r, T i, C r, A g, A u, C d, I n, A s から選択した1又は2以上を総量で0.5 w t p p m以下含有することを特徴とする上記4記載の銅合金スパッタリングターゲット

15 7. 再結晶温度が365°C以下であることを特徴とする上記1～6のいずれかに記載の銅合金スパッタリングターゲット

8. 酸素が5 w t p p m以下であることを特徴とする上記1～7のいずれかに記載の銅合金スパッタリングターゲット

9. 酸素が1 w t p p m以下であることを特徴とする上記1～7のいずれかに記載の銅合金スパッタリングターゲット

20 10. 平均結晶粒径が0.1～60 μmであり、平均粒径のばらつきが±20%以内であることを特徴とする上記1～9のいずれかに記載の銅合金スパッタリングターゲット

11. A l及びS nを総量で0.5～4.0 w t %含有する上記1～10のいずれかに記載の銅合金スパッタリングターゲット。

25 12. 上記1～11のいずれかに記載の銅合金スパッタリングターゲットを用いて形成された半導体素子配線

13. 半導体配線のシード層として形成されることを特徴とする上記12記載の半導体素子配線

30 14. T a、T a合金又はこれらの窒化物のバリア膜上にシード層として形成されることを特徴とする上記13記載の半導体素子配線を提供する。

発明の実施の形態

本発明の銅合金スパッタリングターゲットは、Alを0.5～4.0wt%、
5 Siが0.5wtppm以下を含有し、特に銅電気メッキの際に、凝集がなく、耐酸化性に富み、安定で均一なシード層を形成させることができる。また、スパッタ成膜特性にも優れており、半導体素子の配線材として有用である。

本合金は、Alを0.5～4.0wt%含有させることにより、めっきの際の凝集を効果的に防止できる。すなわち、バリア膜との濡れ性を向上させる。

10 0.5wt%未満では凝集防止効果がなく、4.0wt%を超えるとシード層での抵抗増加があり、銅配線全体として抵抗が高くなり好ましくない。また、銅合金製造工程の溶解の際に、Alの増加と共に酸素含有量が増大するので、4.0wt%を超えることは避ける必要がある。特にAl含有量1～2wt%が最適である。

15 Siの含有は耐酸化性を向上させる。しかし、Si自体は凝集防止効果がなく、また0.5wtppmを超えるとAlの凝集防止作用を低下させてしまうので、0.5wtppm以下にする必要がある。特に、Siは溶解原料としてAlから混入するので、Siの成分管理は重要である。

上記本発明の銅合金スパッタリングターゲットは、Sb, Zr, Ti, Cr, Ag, Au, Cd, In, Asから選択した1又は2以上を総量で1.0wtppm以下含有させることができる。

これらの成分元素は、耐酸化性を向上させる。しかし、Siと同様に1.0wtppmを超えるとAlの凝集防止作用を著しく低下させる、すなわちバリア膜との濡れ性を著しく低下させてしまうので、添加する場合でも1.0wtppm
25 以下にする必要がある。特に、好ましい添加量は、総量で0.5wtppm以下である。

また、本発明の銅合金スパッタリングターゲットは、Snを0.5～4.0wt%、Mnが0.5wtppm以下を含有し、特に銅電気メッキの際に、凝集がなく、耐酸化性に富み、安定で均一なシード層を形成させることができる。また、
30 スパッタ成膜特性にも優れており、半導体素子の配線材として有用である。

本合金は、S nを0.5～4.0wt%含有させることにより、めっきの際の凝集を効果的に防止できる。すなわち、バリア膜との濡れ性を向上させる。

- 5 0.5wt%未満では凝集防止効果がなく、4.0wt%を超えるとシード層での抵抗増加があり、銅配線全体として抵抗が高くなり好ましくない。また、銅合金製造工程において、インゴットの塑性加工が難しくなるので、4.0wt%を超えることは避ける必要がある。特にS n含有量1～3wt%が最適である。

- 10 M nの含有は耐酸化性を向上させる。しかし、M n自体は凝集防止効果がなく、また0.5wtppmを超えるとS nの凝集防止作用を低下させてしまうので、0.5wtppm以下にする必要がある。特に、M nは溶解原料としてS nから混入するので、M nの成分管理は重要である。

- 15 上記本発明の銅合金スパッタリングターゲットは、S b, Z r, T i, C r, A g, A u, C d, I n, A sから選択した1又は2以上を総量で1.0wtppm以下含有させることができる。

- 20 これらの成分元素は、耐酸化性を向上させる。しかし、M nと同様に1.0wtppmを超えるとA lの凝集防止作用を著しく低下させる、すなわちバリア膜との濡れ性を著しく低下させてしまうので、添加する場合でも1.0wtppm以下にする必要がある。特に、好ましい範囲は、総量で0.5wtppm以下である。

上記本発明の銅合金スパッタリングターゲットは、再結晶温度が365℃以下であることが望ましい。再結晶温度が365℃を超えるとめっき膜の熱的安定性を確保するための温度がより高温となるので凝集し易くなる、すなわちバリア層との相互作用（濡れ性）が低下するという欠点がある。

- 25 なお、ここで再結晶温度は、800℃でフルアニール後、試料を70%冷間加工し、さらに100～600℃で30分間保持してピッカース硬度（マイクロピッカース、荷重100g）を測定し、フルアニール材のH vとアニール前（70%冷間加工後）のH vとの中間H v値に位置する温度を意味するものとする。

さらに、上記本発明の銅合金スパッタリングターゲットは、酸素が5 w t p p m以下、さらに酸素が1 w t p p m以下とするのが望ましい。酸素の存在はターゲットの組織を微細化する作用をするが、結晶粒界に介在物を形成してパーティクルの発生の原因となり、特にスパッタライフ中の突発的なパーティクル発生を生じさせるという問題があるので、極力低減することが望ましい。

また、シード層に酸化銅 (Cu_2O) が形成されてしまうと、電気めっきの際にその部分が溶解してしまうという問題がある。このようにめっき浴によってシード層表面が侵されると、ミクロ的に電場が変動して均一なめっき膜が形成されないという問題が起こる。したがって、酸素を上記の範囲に制限することが必要である。

また、上記本発明の銅合金スパッタリングターゲットは、平均結晶粒径が0.1 ~ 60 μm であり、平均粒径のばらつきが $\pm 20\%$ 以内とすることが望ましい。

このように、ターゲットの組織を制御することによりスパッタライフを通じて、膜のユニフォーミティ（膜厚均一性）を向上させることができ、膜組成の均一性を向上させることができる。特に、ウエハサイズが300 mmを超えるようになると、膜のユニフォーミティはより重要になる。

また、上記本発明の銅合金スパッタリングターゲットAl及びSnを総量で0.5 ~ 4.0 w t %含有させることもできる。いずれも各成分の添加量は上記と同様である。

さらに、上記本発明の銅合金スパッタリングターゲットは、半導体素子配線の製造、特に半導体配線のシード層の形成に有用であり、さらにはTa、Ta合金又はこれらの窒化物のバリア膜上にシード層形成に最適である。

本発明の銅合金スパッタリングターゲットは、例えば次の工程によって製造することができる。

まず、純度6 N以上の高純度銅と同レベルの高純度Al、Sn、その他の添加元素を調整し、水冷銅製坩堝のコールドクルーシブル溶解法にて高真空雰囲気中で溶解し、高純度の合金を得る。添加元素の量は十分な管理を行うことが必要である。溶解に際しては、溶湯との接触による汚染を少なくするために、純度6 Nの銅板を坩堝底部に設置することが有効である。

合金化した溶湯は、速やかに高真空雰囲気中で水冷銅鑄型に鑄込んでインゴットを得る。このインゴットの組織、例えば結晶粒径を制御することにより、スパッタリング特性を向上させることができる。

製造したインゴットは表面層を除去して、熱間鍛造、熱間圧延、冷間圧延、熱処理工程を経て、ターゲット素材とする。このターゲット素材はさらに機械加工により所定の形状とし、パッキングプレートと接合してターゲット製品を得る。

10 実施例及び比較例

次に、実施例に基づいて本発明を説明する。以下に示す実施例は、理解を容易にするためのものであり、これらの実施例によって本発明を制限するものではない。すなわち、本発明の技術思想に基づく変形及び他の実施例は、当然本発明に含まれる。

15 (実施例 1-10)

純度 6 N 以上の高純度銅と同レベルの高純度 Al、Sn、Mn、その他の添加元素を調整し、水冷銅製坩堝のコールドクルーシブル溶解法にて高真空雰囲気中で溶解し、高純度の合金を得た。調整した実施例 1-10 の合金組成を、Cu-Al 合金系については表 1 に、Cu-Sn 系合金については表 2 に示す。

20 なお、実施例 5 と実施例 10 については、Sb、Zr、Ti、Cr、Ag、Au、Cd、In、As の合金元素を添加しない場合である。したがって、表 1 及び表 2 では不純物レベルに含有される量を示す。

本溶解に際しては、溶湯との接触による汚染を少なくするために、純度 6 N の銅板を坩堝底部に設置した。合金化した溶湯を、高真空雰囲気中で水冷銅鑄型に
25 鑄込んでインゴットを得た。

次に、製造したインゴットの表面層を除去して $\phi 160 \times 60 \text{ t}$ とした後、 400°C 熱間鍛造で $\phi 200$ とした。その後、 400°C で熱間圧延して $\phi 270 \times 20 \text{ t}$ まで圧延し、さらに冷間圧延で $\phi 360 \times 10 \text{ t}$ まで圧延した。

次に、500°C 1時間熱処理後、ターゲット全体を急冷してターゲット素材とした。これを機械加工で直径13インチ、厚さ7mmのターゲットに加工し、
5 これをさらにAl合金製バックングプレートと拡散接合により接合してスパッタリングターゲット組立体とした。

平均粒径の測定はJIS H0501に基づき切断法により、ターゲットを平面方向で同心円状に17点、板厚方向で表面、中央、裏面の3点、合計で17×3=51点で測定した。

- 10 このようにして得たターゲットを使用して8インチのTa₂N₅/Ta/Si基板上に50nm厚さのスパッタ膜を形成した。このスパッタ膜の凝集程度を高分解能SEMで観察した。また、Si基板上に約500nm厚さまでスパッタ成膜して膜のユニフォームリティを測定した。

- 15 以上の結果について、ターゲットの成分組成と共に、酸素含有量、再結晶温度、平均結晶粒径、スパッタ膜のばらつき、凝集性、膜厚均一性(3σ(%))を表1及び表2に示す。

本発明においては、酸素含有量が低く、再結晶温度も低い。また平均結晶粒度も60μm以下であり、平均粒径のばらつきが±20%以内である。

- 20 そして凝集が抑制され、全く凝集しないか又は凝集性が極めて低い。さらに膜厚均一性に優れており、安定で均一なシード層を形成できる銅合金スパッタリングターゲットを得ることができることが分かる。これによって、同ターゲットを用いて優れた半導体素子配線を得ることができる。

表 1

| | 組成 | Si(ppm) | Mn(ppm) | *合計(ppm) | O(ppm) | 再結晶温度(°C) | 平均粒径(μm) | バラツキ(%) | 凝集性 | 膜厚均一性(3σ(%)) |
|---------|-------|---------|---------|----------|--------|-----------|----------|---------|-----|--------------|
| Cu-Al合金 | 実施例1 | 0.19 | - | 0.44 | <1 | 285 | 41 | 13 | ○ | 9 |
| | 実施例2 | 0.21 | - | 0.32 | <1 | 300 | 39 | 9 | ◎ | 16 |
| | 実施例3 | 0.33 | - | 0.36 | 5 | 335 | 21 | 11 | ◎ | 9 |
| | 実施例4 | 0.41 | - | 0.24 | 5 | 355 | 19 | 7 | ○ | 9 |
| | 実施例5 | - | - | <0.01 | <1 | 330 | 40 | 13 | ◎ | 18 |
| | 比較例1 | 0.09 | - | 0.16 | <1 | 260 | 85 | 16 | × | 20 |
| | 比較例2 | 0.11 | - | 0.32 | <1 | 285 | 46 | 13 | × | 12 |
| | 比較例3 | 0.19 | - | 0.32 | <1 | 280 | 61 | 16 | △ | 18 |
| | 比較例4 | 1.82 | - | 0.86 | 5 | 375 | 18 | 5 | × | 7 |
| | 比較例5 | 0.84 | - | 0.35 | <1 | 290 | 47 | 14 | △ | 14 |
| | 比較例6 | 0.78 | - | 0.81 | <1 | 290 | 52 | 16 | △ | 15 |
| | 比較例7 | 0.19 | - | 0.41 | 15 | 340 | 32 | 8 | △ | 14 |
| | 比較例8 | 0.23 | - | 0.36 | 25 | 380 | 26 | 8 | × | 11 |
| | 比較例9 | 0.17 | - | 0.32 | <1 | 300 | 72 | 110 | ◎ | 27 |
| | 比較例10 | 0.17 | - | 0.32 | <1 | 300 | 256 | 60 | ◎ | 25 |

表 2

1 1

| | 組成 | Si (ppm) | Mn (ppm) | *合計 (ppm) | O (ppm) | 再結晶温度 (°C) | 平均粒径 (μ m) | バラツキ (%) | 凝集性 | 膜厚均一性 (3σ %) |
|---------|-------|----------|----------|-----------|---------|------------|-----------------|----------|-----|----------------------|
| Cu-Sn合金 | 実施例6 | - | 0.15 | 0.22 | <1 | 335 | 39 | 13 | ◎ | 8 |
| | 実施例7 | - | 0.20 | 0.28 | <1 | 325 | 42 | 15 | ○ | 13 |
| | 実施例8 | - | 0.20 | 0.35 | <1 | 365 | 34 | 16 | ◎ | 14 |
| | 実施例9 | - | 0.35 | 0.33 | 5 | 365 | 29 | 9 | ◎ | 16 |
| | 実施例10 | - | - | <0.01 | <1 | 365 | 52 | 18 | ◎ | 18 |
| | 比較例11 | - | 0.10 | 0.16 | <1 | 320 | 61 | 18 | × | 11 |
| | 比較例12 | - | 0.85 | 0.36 | 10 | 390 | 26 | 15 | × | 9 |
| | 比較例13 | - | 1.23 | 0.22 | <1 | 335 | 42 | 16 | ○ | 11 |
| | 比較例14 | - | 0.82 | 0.81 | <1 | 335 | 46 | 13 | △ | 7 |
| | 比較例15 | - | 0.15 | 0.26 | <1 | 335 | 120 | 163 | ◎ | 36 |
| | 比較例16 | - | 0.10 | 0.25 | <1 | 335 | 311 | 82 | ◎ | 24 |

(比較例 1-16)

実施例 1-10 と同様の製造条件で、同様な合金成分ではあるが、本発明の範
5 囲から外れる材料について、合金成分を変えた場合及び粒径及びばらつきを変え
た場合について、それぞれ銅合金ターゲットを作製した。

この条件を同様に、Cu-Al 合金系については表 1 に、Cu-Sn 系合金に
ついては表 2 に示す。このようにして得たターゲットを使用して 8 インチの Ta
N/Ta/Si 基板上に 50 nm 厚さのスパッタ膜を形成した。

10 このスパッタ膜の凝集程度を高分解能 SEM で観察した。また、Si 基板上に
約 500 nm 厚さまでスパッタ成膜して膜のユニフォームリティを測定した。

以上の比較例 1-16 の結果について、ターゲットの成分組成と共に、酸素含
有量、再結晶温度、平均結晶粒径、スパッタ膜のばらつき、凝集性、膜厚均一性
(3σ (%)) を同様に表 1 及び表 2 に示す。

15 比較例 1-3 では、いずれも Al が 0.5 wt % 未満で、凝集防止効果が低い。
比較例 4 では、Al が 4.0 wt % を超えており、また Si が多くなり、再結晶
温度も高く、凝集防止効果が低い。また、比較例 5 に示すように、Si が高い
(0.5 ppm を超える) と凝集防止効果が低下する。

比較例 6 は、同様に Si が高い (0.5 ppm を超える) ので凝集防止効果が
20 低下している。

比較例 7 は、酸素含有量が高く凝集防止効果が低い。比較例 8 は、酸素含有量
が高く再結晶温度も高くなっているが、一層凝集防止効果が悪くなっている。

比較例 9 は、粒径のばらつきが大きく膜厚の均一性が悪くなっている。比較例
10 は、粒径が大きく膜の均一性が同様に悪くなっている。

25 比較例 11 は、Sn 含有量が 0.5 wt % 未満で、凝集防止効果が低い。逆に、
比較例 12 は、Sn 含有量が 4.0 wt % を超え、同時に Mn が多くなり、再結
晶温度も高く、凝集防止効果が悪い。比較例 13 に示すように、Mn の含有量が
高いと凝集防止効果が低下する。

比較例 14 では、同様に Mn の含有量が高いので凝集防止効果が低下している。

30 また、比較例 15 は、粒径のばらつきが大きく膜厚の均一性が悪くなっている。
比較例 16 は、粒径が大きく膜の均一性が同様に悪くなっている。

(比較例 17-25)

実施例 1-10 と同様の製造条件で、純銅又は本発明以外の銅合金材料について (従来の銅材料を用いて)、それぞれ銅合金ターゲットを作製した。この条件を表 3 に示す。

また、このようにして得たターゲットを使用して 8 インチの TaN/Ta/Si 基板上に 50 nm 厚さのスパッタ膜を形成した。このスパッタ膜の凝集程度を高分解能 SEM で観察した。また、Si 基板上に約 500 nm 厚さまでスパッタ成膜して膜のユニフォーミティを測定した。

以上の比較例 17-25 の結果について、ターゲットの成分組成と共に、酸素含有量、再結晶温度、平均結晶粒径、スパッタ膜のばらつき、凝集性、膜厚均一性 (3σ (%)) を同様に表 3 に示す。この表 3 から明らかなように、従来の純銅又は銅合金は、いずれも凝集防止効果が劣る結果となった。

表 3

| | 組成 | Si (ppm) | Mn (ppm) | *合計 (ppm) | O (ppm) | 再結晶温度 (°C) | 平均粒径 (μm) | バラツキ (%) | 凝集性 | 膜厚均一性 (3σ (%)) |
|---------------------|-------|----------|----------|-----------|---------|------------|-----------|----------|-----|----------------|
| 純Cu、 その他の銅 合金 | 比較例17 | 1.6 | - | 3.23 | 10 | 145 | 42 | 16 | × | 13 |
| | 比較例18 | 0.06 | - | 0.33 | <1 | 145 | 48 | 18 | × | 14 |
| | 比較例19 | 0.04 | - | <0.1 | <1 | 140 | 85 | 35 | △ | 21 |
| | 比較例20 | - | - | <0.01 | <1 | 140 | 112 | 40 | △ | 22 |
| | 比較例21 | 0.12 | - | 0.18 | <1 | 495 | 19 | 9 | × | 13 |
| | 比較例22 | 0.18 | - | 0.56 | <1 | 300 | 31 | 15 | △ | 15 |
| | 比較例23 | - | - | 0.29 | <1 | 310 | 26 | 16 | × | 12 |
| | 比較例24 | 0.13 | - | 0.18 | <1 | 550 | 35 | 19 | × | 16 |
| | 比較例25 | 0.16 | - | 0.23 | <1 | 250 | 29 | 14 | △ | 11 |
| | | | | | | | | | | |

注) 凝集性: 凝集しない(◎)→強く凝集(×)

注) -: 検出限界以下 注) *: Sb, Zr, Ti, Cr, Ag, Au, Cd, In, As

発明の効果

- 本発明は、半導体素子の配線材、特に銅電気メッキの際に、凝集がなく安定で
- 5 均一なシード層を形成させることができ、かつスパッタ成膜特性に優れた銅合金
スパッタリングターゲット及び同ターゲットにより形成された半導体素子配線を得ることができるという優れた効果を有する。

請 求 の 範 囲

- 5 1. Alを0.5～4.0wt%含有し、Siが0.5wtppm以下であることを特徴とする銅合金スパッタリングターゲット。
2. Sb, Zr, Ti, Cr, Ag, Au, Cd, In, Asから選択した1又は2以上を総量で1.0wtppm以下含有することを特徴とする請求項1記載の銅合金スパッタリングターゲット。
- 10 3. Sb, Zr, Ti, Cr, Ag, Au, Cd, In, Asから選択した1又は2以上を総量で0.5wtppm以下含有することを特徴とする請求項1記載の銅合金スパッタリングターゲット。
4. Snを0.5～4.0wt%含有し、Mnが0.5wtppm以下であることを特徴とする銅合金スパッタリングターゲット。
- 15 5. Sb, Zr, Ti, Cr, Ag, Au, Cd, In, Asから選択した1又は2以上を総量で1.0wtppm以下含有することを特徴とする請求項4記載の銅合金スパッタリングターゲット。
6. Sb, Zr, Ti, Cr, Ag, Au, Cd, In, Asから選択した1又は2以上を総量で0.5wtppm以下含有することを特徴とする請求項4記載
- 20 の銅合金スパッタリングターゲット。
7. 再結晶温度が365°C以下であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の銅合金スパッタリングターゲット。
8. 酸素が5wtppm以下であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の銅合金スパッタリングターゲット。
- 25 9. 酸素が1wtppm以下であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の銅合金スパッタリングターゲット。
10. 平均結晶粒径が0.1～60 μ mであり、平均粒径のばらつきが $\pm 20\%$ 以内であることを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載の銅合金スパッタリングターゲット。

11. Al及びSnを総量で0.5～4.0wt%含有する請求項1～10のいずれかに記載の銅合金スパッタリングターゲット。
- 5 12. 請求項1～10のいずれかに記載の銅合金スパッタリングターゲットを用いて形成された半導体素子配線。
13. 半導体配線のシード層として形成されることを特徴とする請求項11記載の半導体素子配線。
14. Ta、Ta合金又はこれらの窒化物のバリア膜上にシード層として形成さ
- 10 れることを特徴とする請求項13記載の半導体素子配線。

補正書の請求の範囲

【2004年3月4日 (04. 03. 04) 国際事務局受理：出願当初の請求の範囲

1, 4, 11及び12は補正された；出願当初の請求の範囲10は

取り下げられた；他の請求の範囲は変更なし。(2頁)】

- 5 1. (補正後) A l を 0. 5 ~ 4. 0 w t % 含有し、S i が 0. 5 w t p p m 以下であり、平均結晶粒径が 0. 1 ~ 6 0 μ m、平均粒径のばらつきが $\pm 2 0$ % 以内であることを特徴とする銅合金スパッタリングターゲット。
2. S b, Z r, T i, C r, A g, A u, C d, I n, A s から選択した 1 又は 2 以上を総量で 1. 0 w t p p m 以下含有することを特徴とする請求項 1 記載
- 10 の銅合金スパッタリングターゲット。
3. S b, Z r, T i, C r, A g, A u, C d, I n, A s から選択した 1 又は 2 以上を総量で 0. 5 w t p p m 以下含有することを特徴とする請求項 1 記載の銅合金スパッタリングターゲット。
4. (補正後) S n を 0. 5 ~ 4. 0 w t % 含有し、M n が 0. 5 w t p p m 以下であり、平均結晶粒径が 0. 1 ~ 6 0 μ m、平均粒径のばらつきが $\pm 2 0$ % 以内であることを特徴とする銅合金スパッタリングターゲット。
- 15 5. S b, Z r, T i, C r, A g, A u, C d, I n, A s から選択した 1 又は 2 以上を総量で 1. 0 w t p p m 以下含有することを特徴とする請求項 4 記載の銅合金スパッタリングターゲット。
- 20 6. S b, Z r, T i, C r, A g, A u, C d, I n, A s から選択した 1 又は 2 以上を総量で 0. 5 w t p p m 以下含有することを特徴とする請求項 4 記載の銅合金スパッタリングターゲット。
7. 再結晶温度が 3 6 5 ° C 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の銅合金スパッタリングターゲット。
- 25 8. 酸素が 5 w t p p m 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の銅合金スパッタリングターゲット。
9. 酸素が 1 w t p p m 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の銅合金スパッタリングターゲット。
- 1 0. (削除)

11. (補正後) Al 及び Sn を総量で 0.5 ~ 4.0 wt % 含有する請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の銅合金スパッタリングターゲット。
- 5 12. (補正後) 請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の銅合金スパッタリングターゲットを用いて形成された半導体素子配線。
13. 半導体配線のシード層として形成されることを特徴とする請求項 11 記載の半導体素子配線。
14. Ta、Ta 合金又はこれらの窒化物のバリア膜上にシード層として形成さ
- 10 れることを特徴とする請求項 13 記載の半導体素子配線。

条約１９条に基づく説明書

特許請求の範囲第１０項の要件である「平均結晶粒径が０．１～６０ μ
5 m、平均粒径のばらつきが±２０％以内である」を独立項である同第１項
及び同第４項に導入し、発明の構成要件をさらに明確にした。それと共に、
重複することになった特許請求の範囲の第１０項を削除した。

引用（Ｙ）文献１（特開２００２－２９４４３８号公報）は、Ａ１又は
Ｓｎが含有されておらず、ターゲットの基本成分が本願発明と異なってい
10 る。また、上記平均結晶粒径及び平均粒径のばらつきについての記載もな
く、明らかに異なる技術である。引用文献２（特開昭６３－６５０３９号
公報）については、本願発明と成分組成が一部重複するが、同文献はリー
ド、コネクタ用材料という用途及び特性上で明らかに異なる。また、本
願発明のターゲットの要件である平均結晶粒径及び平均粒径のばらつきに
15 ついての記載も一切ない。したがって、引用文献２は本願発明と異なる発
明である。引用文献３（特開平６－２０７２３２号公報）については、本
願発明と成分組成が異なり、またリード、コネクタ用材料という用途及
び特性上で共通点が一切ない。したがって、引用文献３は本願発明と異な
る発明である。本発明は、半導体素子の配線材、特に銅電気メッキの際に、
20 凝集がなく安定で均一なシード層を形成させることができ、かつスパッタ
成膜特性に優れているという優れた効果を有する。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13251

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C23C14/34, C22C9/01, 9/02, H01L21/28, 21/285, 21/3205

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C23C14/00-14/58, C22C9/01, 9/02, H01L21/28, 21/285,
21/3205

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | | | |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1922-1996 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2004 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2004 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2004 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI/L[C23C-014/34 and {C22C-009/00 or (H01L-021/28 and copper(W)
alloy)}}]

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| Y | JP 2002-294438 A (Mitsubishi Materials Corp.), 09 October, 2002 (09.10.02), Claim 1; Par. Nos. [0009], [0010], [0015] (Family: none) | 1-14 |
| Y | JP 63-65039 A (Furukawa Electric Co., Ltd.), 23 March, 1988 (23.03.88), Claims (Family: none) | 1-14 |
| Y | US 4822560 A (Furukawa Electric Co., Ltd.), 18 April, 1989 (18.04.89), Claim 1; column 1, lines 7 to 17 & JP 6-207232 A Claim 1; Par. No. [0001] | 4-14 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not
considered to be of particular relevance"E" earlier document but published on or after the international filing
date"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
cited to establish the publication date of another citation or other
special reason (as specified)"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
means"P" document published prior to the international filing date but later
than the priority date claimed"I" later document published after the international filing date or
priority date and not in conflict with the application but cited to
understand the principle or theory underlying the invention"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered novel or cannot be considered to involve an inventive
step when the document is taken alone"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered to involve an inventive step when the document is
combined with one or more other such documents, such
combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 January, 2004 (20.01.04)Date of mailing of the international search report
03 February, 2004 (03.02.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

PCT/JP03/13251

1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C23C14/34, C22C9/01, 9/02
H01L21/28, 21/285, 21/3205

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C23C14/00-14/58,
C22C9/01, 9/02
H01L21/28, 21/285, 21/3205

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2004年
日本国登録実用新案公報 1994-2004年
日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L [C23C-014/34 and {C22C-009/00 or (H01L-021/28 and copper(W)alloy)}]

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| Y | JP 2002-294438 A (三菱マテリアル株式会社) 2002. 10. 09, 請求項1, 段落番号9, 10, 15 (ファミリーなし) | 1-14 |
| Y | JP 63-65039 A (古河電気工業株式会社) 1988. 03. 23, 特許請求の範囲 (ファミリーなし) | 1-14 |
| Y | US 4822560 A (Furukawa Electric Co., Ltd.) 1989. 04. 18, 請求項1, 第1欄第7-17行 | 4-14 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20. 01. 2004

国際調査報告の発送日

03. 2. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

瀬良 聡機

4G

9046

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|---|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| A | & J P 6-207232 A 請求項1, 段落番号1 J P 61-231131 A (株式会社神戸製鋼所) 1986. 10. 15, 明細書全文 (ファミリーなし) | 1-11 |